



AUSLEGESCHRIFT

1 258 842

Int. Cl.: C01 b

Deutsche Kl.: 12 i - 1/32

Nummer: 1 258 842

Aktenzeichen: U 7618 IV a/12 i

Anmeldetag: 29. November 1960

Auslegetag: 18. Januar 1968

1

Bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit Metalloxyden als Dehydrierkatalysator in Gegenwart von im Kreislauf geführtem, im Prozeß gebildetem wasserstoffreichem Gas wird die Aktivität des Katalysators durch Feuchtigkeit und schwefelhaltige Verbindungen verringert. Zur Entfernung der Feuchtigkeit und der oft in hoher Konzentration vorhandenen Schwefelverbindungen aus dem im Kreislauf geführten Produktgas wurden bereits zahlreiche Verfahren vorgeschlagen und angewendet. Die bekannten Verfahren sind jedoch starken Beschränkungen unterworfen und mit Nachteilen behaftet.

Die in Reformieranlagen gebildeten Gasgemische enthalten gewöhnlich mehr als 50% Wasserstoff als Hauptbestandteil. Unter gewissen Bedingungen kann sich dieser Gehalt auf etwa 35 Volumprozent erniedrigen. Der Rest des in der Reformieranlage gebildeten wasserstoffreichen Gases besteht aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen. Zur Trocknung von Reformierwasserstoff wurden bisher Entwässerungsmittel wie Kieselsäuregel und aktiviertes Aluminiumoxyd verwendet. Diese Entwässerungsmethoden haben jedoch unter anderem folgende Nachteile: niedriges Wasseraufnahmevermögen bei erhöhten Temperaturen und gleichzeitige Adsorption von Kohlenwasserstoffen und dadurch wiederum Senkung des Wasseraufnahmevermögens des Entwässerungsmittels. Ferner bewirkt die Desorption der mitadsorbierten Kohlenwasserstoffe durch Wärme eine weitgehende Verkokung und damit eine Verkürzung der Lebensdauer des Trocknungsmittels.

Wenn der Reformierwasserstoff gleichzeitig Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff und Mercaptane in störenden Mengen enthält, mußten diese Verunreinigungen bisher in zwei Stufen entfernt werden, und zwar die Feuchtigkeit mit Hilfe von Trocknungsmitteln und die Schwefelverbindungen beispielsweise durch eine Äthanolaminwäsche. Das Aminsistem senkt jedoch unter normalen Bedingungen die H_2S -Konzentration nur auf etwa 5,7 bis 22,9 mg H_2S pro Kubikmeter Gas. In vielen Reinigungssystemen für Reformierwasserstoff ist dies gleich oder nahezu gleich der H_2S -Konzentration am Eintritt. Das Aminsistem ist in solchen Fällen somit unwirksam.

Es wurde nun gefunden, daß Wasser und schwefelhaltige Verbindungen an kristallinen zeolithischen Molekularsieben einer Porengröße von weniger als etwa 4 Å adsorbiert werden, während gesättigte paraffinische Kohlenwasserstoffe von der Adsorption im wesentlichen ausgeschlossen sind. Die Adsorption von Wasser, schwefelhaltigen Verbindungen und Kohlenwasserstoffen ist bekannt, und darüber hinaus kennt

Verfahren zur Entfernung von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen aus in Reformieranlagen gebildeten Gasgemischen

Anmelder:

Union Carbide Corporation, New York, N. Y.
(V. St. A.)

Vertreter:

Dr. H. G. Eggert, Patentanwalt,
5000 Köln-Lindenthal, Peter-Kintgen-Str. 2

Als Erfinder benannt:

Robert Mitchell Milton, Buffalo, N. Y. (V. St. A.)

Beanspruchte Priorität:

V. St. v. Amerika vom 30. November 1959
(856 281)

2

man die Tatsache, daß die Adsorption bestimmter Moleküle von deren Polarität abhängt. Da Wasser und Schwefelwasserstoff polarer sind als Wasserstoff und geättigte Kohlenwasserstoffe, hätte der Fachmann annehmen müssen, daß jedes zeolithische Molekularsieb, dessen Poren groß genug zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffmoleküls, d. h. etwa 3,6 Å, sind, zur Entfernung von Wasser und Schwefelwasserstoff geeignet seien. Die Eignung von kristallinen Zeolithen einer Porengröße von weniger als etwa 4 Å ist daher überraschend. Weiterhin mußte man annehmen, daß die Paraffine Methan, Äthan und Propan, die in wesentlichen Mengen in den aus der Reformierung stammenden Gasgemischen enthalten sind, ebenfalls adsorbiert würden. Während dem Stand der Technik lediglich zu entnehmen ist, daß Molekularsiebe verwendet werden müssen, deren Poren groß genug zur Aufnahme der zu adsorbierenden Stoffe sind, wurde gemäß der Erfindung festgestellt, daß es notwendig ist, zur Reinigung von Gasgemischen, wie sie in Reformieranlagen gebildet werden, Molekularsiebe zu verwenden, deren Porenweite nicht beliebig groß sein kann, sondern auf 4 Å begrenzt ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen aus in Reformieranlagen gebildeten Gasgemischen, die aus Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bestehen. Das Verfahren der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gase mit einem zeolithischen

Molekularsieb in Berührung gebracht werden, dessen Porendurchmesser kleiner als 4 Å ist, und daß danach die vom Molekularsieb aufgenommenen Verunreinigungen desorbiert werden.

Diese Verfahren gestattet die Reinigung der Gasgemische in einer einzigen Adsorptionsstufe, ohne daß paraffinische Kohlenwasserstoffe mit adsorbiert werden. Es wurde festgestellt, daß Molekularsiebe einer Porengröße von mehr als etwa 4 Å die Paraffine mit 4 Kohlenstoffatomen und höherer Paraffine stark adsorbieren und konzentrieren und daher nicht für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind.

Die Besetzung der Adsorptionsbereiche der Molekularsiebe einer Porengröße über 4 Å durch die höheren Paraffine beschränkt die Fähigkeit dieser Zeolithe, die Schwefelverbindungen zu adsorbieren, und ist wahrscheinlich der Grund für die Überlegenheit der Zeolithe mit einer Porengröße unterhalb 4 Å.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten zeolithischen Molekularsiebe besitzen vorzugsweise einen Porendurchmesser zwischen 3,6 und 4,0 Å. Sie gehören einer Gruppe von natürlichen oder synthetischen hydratisierten Metallaluminosilicaten an, die meist Kristallstruktur besitzen. Diese verschiedenen Produkte unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, Kristallstruktur und im Röntgenbeugungsbild.

Um die Zeolithe zu aktivieren, wird praktisch das gesamte Hydratwasser entfernt. Der nach der Aktivierung in den Kristallen verbleibende Raum ist für die Adsorption von Adsorbatmolekülen verfügbar.

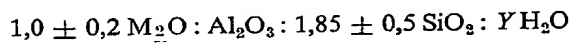
Die Zeolithe kommen als Agglomerate von feinen Kristallen vor oder werden als feine Pulver synthetisiert und für technische Adsorptionszwecke vorzugsweise tablettiert oder pelletisiert. Die bekannten Pelletisierungsmethoden sind sehr zufriedenstellend, da der Sorptionscharakter des Zeoliths sowohl hinsichtlich der Selektivität als auch des Adsorptionsvermögens praktisch unverändert bleibt.

Im Verfahren gemäß der Erfindung zur Entfernung sowohl von Wasser als auch Schwefelwasserstoff aus Reformwasserstoff können die natürlichen Zeolithe Chabasit, Gmelinit und Mordenit verwendet werden. Diese sind aus der Literatur ausreichend bekannt. Von den synthetischen zeolithischen Molekularsieben eignen sich die Typen A, D, R, S und T. Sie werden vorzugsweise in ihrer natriumreichen Kationenform verwendet, können jedoch einen gewissen Anteil anderer ein- oder zweiwertiger Kationen enthalten, vorausgesetzt, daß durch diesen Kationenaustausch die effektive Porengröße des Zeoliths nicht derart verändert wird, daß sie nicht mehr im Bereich von 3,6 bis 4,0 Å liegt. Kaliumkationen bewirken eine Verkleinerung der effektiven Porengröße unter diesen Wert, und in dem Maß, in dem sie anwesend sind, wird das Adsorptionsvermögen des Zeoliths für Schwefelwasserstoff verringert. Divalente Kationen, beispielsweise Calcium, bewirken eine Vergrößerung der Poren, wenn sie in wesentlichen Mengen vorhanden sind. Beim bevorzugten Zeolith A findet diese Vergrößerung erst statt, wenn mehr als 25% der von Kationen besetzten Stellen durch divalente Calciumkationen eingenommen sind. Die gleiche Erscheinung ist bei Strontium- und Magnesiumkationen festgestellt worden.

Wenn es nicht erforderlich ist, Schwefelwasserstoff aus dem Reformwasserstoff zu entfernen, z. B. in Fällen, in denen der Einsatz der Reformieranlage besonders gereinigt wird oder aus anderen Gründen keine

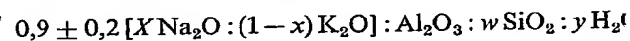
Schwefelverbindungen enthält, kann die Reinigung mit natürlichen oder synthetischen zeolithischen Molekularsieben vorgenommen werden, deren effektive Porengröße noch unter 3,6 Å liegt. Von den natürlichen Zeolithen eignen sich Chabasit, Gmelinit, Mordenit, Analcit, Harmatom und Phillipsit. Von den synthetischen zeolithischen Molekularsieben eignen sich Zeolith A in den Formen, bei denen die durch Kationen besetzten Stellen durch einwertige Kationen oder, wie bereits erwähnt, bis zu 25% durch zweiwertige Kationen eingenommen sind, Zeolith D, R, S, T, F, M, J und H.

Zeolith A ist ein kristallines zeolithisches Molekularsieb, das durch folgende Formel dargestellt werden kann:



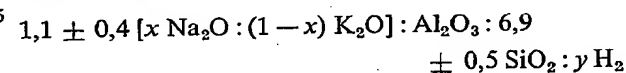
Hierin ist M ein Metall, n die Wertigkeit von M und Y kann jeden Wert bis zu etwa 6 haben. In der reinen synthetisierten Form enthält Zeolith A hauptsächlich Natriumionen und wird Natrium-Zeolith genannt. Ausführlicher ist Zeolith A in der deutschen Patentschrift 1 038 017 beschrieben.

Zeolith D ist ein kristallines zeolithisches Molekularsieb, das aus einer wäßrigen Aluminosilicatlösung, die ein Gemisch von Natrium- und Kaliumkationen enthält, synthetisiert wird. In der synthetisierten Form hat Zeolith D die chemische Formel



Hierin hat x einen Wert von 0 bis 1, w einen Wert von etwa 4,5 bis 4,9 und y in der vollständig hydratisierten Form einen Wert von etwa 7. Die weitere Identifizierung von Zeolith D durch die Röntgenstrahleninterferenzmethode ist in der deutschen Patentschrift 1 099 511 beschrieben, ebenso die Herstellungsbedingungen für Zeolith D und seine ionenaustauschten Abkömmlinge und ihre Eigenschaften an Molekularsieben.

Zeolith T ist ein synthetisches kristallines zeolithisches Molekularsieb, dessen Zusammensetzung in Molverhältnissen der Oxyde wie folgt ausgedrückt werden kann:



Hierin hat x einen beliebigen Wert von etwa 0,1 bis etwa 0,8 und y einen beliebigen Wert von etwa 7 bis etwa 8. Die weitere Charakterisierung von Zeolith T durch die Röntgenstrahleninterferenzmethode ist in der deutschen Patentschrift 1 098 930 beschrieben. Die ferner genannten Zeolithe sind Gegenstand der folgenden deutschen Patentschriften:

Zeolith R: deutsche Patentschrift 1 098 927,
Zeolith S: deutsche Patentschrift 1 100 010,
Zeolith F: deutsche Patentschrift 1 102 118,
Zeolith J: deutsche Patentschrift 1 100 008,
Zeolith H: deutsche Patentschrift 1 099 512,
Zeolith M: deutsche Patentschrift 1 098 928.

Natrium-Zeolith A erwies sich als besonders geeignet für das Verfahren gemäß der Erfindung, das nachstehend unter Bezugnahme auf dieses Molekularsieb ausführlich beschrieben wird. Natürlich sind auch die anderen bereits benannten Zeolithe anwendbar.

Natrium-Zeolith A hat eine Porengröße von etwa 4 Å und wird bevorzugt, weil es im wesentlichen alle n-Paraffine oberhalb von Propan ausschließt und einen größeren inneren Adsorptionsbereich hat als alle anderen bekannten zeolithischen Molekularsiebe von vergleichbarer Porengröße.

Der für die Adsorption angewendete Druck sollte über 14,5 Atm liegen, da bei niedrigeren Drücken die tatsächliche Beladung des Adsorbens mit Wasser und Schwefelverbindungen zu gering ist. Diese Beladung ist im Verfahren gemäß der Erfindung um so größer, je höher der angewendete Gesamtdruck ist. Das wasserstoffreiche Gas in Reformieranlagen steht gewöhnlich unter einem Druck im Bereich von 14,5 bis 59 Atm, am häufigsten von 21 bis 42 Atm.

Die Adsorptionstemperatur sollte so niedrig wie möglich liegen, um einen möglichst niedrigen Taupunkt des Austrittsgases und die höchste Reinheit in bezug auf Schwefelverbindungen zu erzielen. Da das wasserstoffreiche Reformergas normalerweise im Bereich von 5 bis 65°C anfällt, kann dieser Bereich angewendet werden. Bevorzugt wird der Bereich von 5 bis 40°C, um die Konzentration an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen, die eine Deaktivierung des Adsorbens bei Erhitzung bewirken, möglichst niedrig zu halten und ferner Schwierigkeiten durch Vereisung von Wasser auszuschalten.

Der Feuchtigkeitsgehalt des in das Verfahren eingesetzten wasserstoffreichen Gases der Reformieranlage kann beim Sättigungspunkt und in gewissen Fällen auch viel niedriger liegen, beispielsweise dann, wenn die dem Reaktor der Reformieranlage zugeführten Kohlenwasserstoffe besonders getrocknet werden. Bedingt dadurch, daß sämtliches Wasser und alle Schwefelverbindungen, die in den Reformierprozeß eingeführt werden, sich im Kreislaufwasserstoff der Reformieranlage anzureichern pflegen, ist es wirksamer, sie dort zu entfernen als an irgendeiner anderen Stelle im System. Auf Grund des hohen Adsorptionsvermögens der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe für Wasser auch bei sehr niedriger relativer Feuchtigkeit eignen sie sich besonders gut für die Entfernung von Wasser und Schwefelverbindungen auch in solchen Anlagen, in denen die in die Reformieranlage eingesetzten Kohlenwasserstoffe vortrocknet werden.

Es wird bevorzugt, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen und für diesen Zweck wenigstens zwei Adsorptionsschichten aus kristallinem zeolithischem Molekularsieb zu verwenden.

Das mit Verunreinigungen beladene wasserstoffreiche Gas der Reformieranlage wird mit einer ersten Schicht als Adsorptionsstufe bei einem Druck von wenigstens 14,5 Atm und einer Temperatur unter 65°C in Berührung gebracht. Als Desorptionsstufe wird eine zweite Schicht auf eine Temperatur zwischen 175 und 315°C erhitzt, nachdem sie vorher mit Feuchtigkeit und gegebenenfalls schwefelhaltigen Verbindungen aus dem wasserstoffreichen Reformergas beladen worden war. Die desorbierten Verunreinigungen werden dann aus dem erhitzten zweiten Bett abgetrieben, indem ein erhitztes Spülgas mit niedrigem Druck durchgeleitet wird. Nach dem Spülen wird die zweite Schicht wieder gekühlt und unter Druck gesetzt, indem wenigstens ein Teil des von Verunreinigungen befreiten wasserstoffreichen Reformergases durchgeleitet wird. Der Gasstrom wird periodisch von der ersten zur zweiten Molekularsiebschicht umgeschaltet,

d. h., die erste Schicht ist auf Desorption geschaltet, während die zweite auf Adsorption geschaltet ist.

Wenn das Adsorbens nicht auf 176°C erhitzt wird, ist die Desorption nicht ausreichend, um den gewünschten niedrigen Taupunkt in der folgenden Adsorptionsstufe sicherzustellen. Temperaturen über 316°C pflegen die Bildung von kohlenstoffhaltigen Rückständen im Adsorptionsmittel und dadurch eine Senkung des Adsorptionsvermögens zu bewirken mit der Wahrscheinlichkeit, daß Schäden durch Hydrolyse eintreten, wenn ein Spülgas mit hohem Wassergehalt verwendet wird. Temperaturen zwischen 232 und 288°C werden bevorzugt, um das erforderliche Spülgasvolumen sowie die Verkokung und den Abbau durch Hydrolyse möglichst gering zu halten.

Die Aufheizung wird vorzugsweise vorgenommen, indem ein Teil des Verunreinigungen enthaltenden wasserstoffreichen Einsatzgases der Reformieranlage auf 288 bis 316°C erhitzt und dann durch die Adsorbensschicht geleitet wird. Die Strömungsrichtung ist vorzugsweise entgegengesetzt zu der während der Adsorption angewendeten, so daß das Ende der Schicht, das während der Adsorption das Austrittsende ist, stärker erhitzt und vollständiger desorbiert wird. Ferner erfolgt die Aufheizung vorzugsweise bei ungefähr dem gleichen Druck wie die Adsorption, da hierdurch die lineare Geschwindigkeit bei gegebenen Mengenstrom niedriger ist, als wenn ein niedrigerer Druck angewendet würde. Das aus der Adsorbensschicht austretende Aufheizgas kann zweckmäßig entspannt und als Brennstoff für die Heizvorrichtung verwendet werden.

Die Desorption wird vorzugsweise so durchgeführt, daß der Druck auf weniger als 5 Atm entspannt wird, nachdem die Adsorbensschicht die gewünschte Aufheiztemperatur erreicht hat, worauf mit dem gleichen erhitzten Gas bis zur vollständigen Reaktivierung gespült wird. Auf diese Weise wird bei Verwendung von wenigstens 8 Mol Spülgas pro 100 g Adsorbens eine ausreichende Reaktivierung erzielt, um anschließend ein gereinigtes Gas mit einem Taupunkt von -62°C zu erhalten. Nach der Reaktivierung wird die desorbierte Schicht gekühlt und wieder unter Druck gesetzt. Hierzu wird ein Teil des aus der Adsorptionsstufe kommenden gereinigten wasserstoffreichen Reformergases in die andere Zeolithschicht geführt.

In der praktischen Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung ergab sich, daß die lineare Geschwindigkeit des aus der Reformierung stammenden Gases im Molekularsiebbett jeden Wert bis zu 46 cm/Sek. haben kann. Die Geschwindigkeit der Adsorptionsfront wird durch diese Geschwindigkeit nicht stark beeinflusst, jedoch sind höhere Geschwindigkeiten zu vermeiden, da sie einen unerwünscht hohen Druckabfall innerhalb des Molekularsiebes verursachen.

Wie bereits erwähnt, sind die üblichen Entwässerungsmittel, wie Aluminiumoxyd und Kieselsäuregel, sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Gas-temperaturen und erfahren bei Temperaturen oberhalb von 40°C eine wesentliche Verringerung der Trocknungsleistung. Die gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe haben dagegen ein äußerst hohes Adsorptionsvermögen für Wasser bis zu 65°C. Diese Eigenschaft ergibt sich deutlich aus Fig. 1, in der die adsorbierte Wassermenge in Gewichtsprozent, bezogen auf trockenes Adsorbens, in Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur bei einem Dampf-

druck von 10 mm Hg für Natrium-Zeolith A, Kieselsäuregel und aktiviertes Aluminiumoxyd graphisch aufgetragen ist.

Ein weiterer Beweis für die Eignung der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe für die Trocknung von Reformwasserstoff bei hoher Temperatur wurde in einem wirkungsvollen System erbracht, in dem das Adsorptionsvermögen von Natrium-Zeolith A bis zum Durchbruch nur um 33% fiel, wenn die Temperatur des Gases von 24 auf 100°C erhöht wurde. Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd sind bei 100°C als Trocknungsmittel unwirksam.

Das Aufnahmevermögen von aktiviertem Aluminiumoxyd und Kieselsäuregel für Wasser wird durch den Partialdruck bzw. die relative Feuchtigkeit stark beeinflusst. Im Gegensatz dazu haben die gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe bei 4,0 mm Hg und bei 25 mm Hg Wasserdruck im wesentlichen die gleiche Aufnahmefähigkeit. Diese Eigenschaft wird durch Fig. 2 veranschaulicht, wo die bei 25°C adsorbierte Wassermenge in Gewichtsprozent, bezogen auf trockenes Adsorbens, in Abhängigkeit vom Wasserdampfdruck für Natrium-Zeolith A, Kieselsäuregel und aktiviertes Aluminiumoxyd graphisch dargestellt ist. Zusätzlicher Beweis für die geringere Empfindlichkeit der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe gegenüber Schwankungen der relativen Feuchtigkeit wurde in einem wirkungsvollen System erbracht, in dem die Durchbruchbelastung von Natrium-Zeolith A bei 7 und 80% relativer Feuchtigkeit etwa die gleiche war.

Wenn schwefelhaltige Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff und Mercaptane, ebenfalls in dem zu reinigenden Reformwasserstoff vorhanden sind, kann die Entfernung beider Verunreinigungen, d. h. von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen, gemäß der Erfindung in einer einzigen Stufe erfolgen, während bei den bekannten Verfahren mehrstufig gearbeitet werden mußte. Kristalline zeolithische Molekularsiebe einer Porengröße zwischen 3,6 und 4,0 Å sind also fähig, diese Verunreinigungen gleichzeitig zu adsorbieren und dabei die meisten paraffinischen Kohlenwasserstoffe auszuschließen, die andernfalls an den

Adsorptionsstellen konkurrieren und bei Erhitzung eine Deaktivierung des Molekularsiebes bewirken würden.

Wenn ein Einsatzgas, das zwei adsorbierbare Komponenten enthält, einer Schicht der gemäß der Erfindung verwendeten Molekularsiebe zugeführt wird, findet die Adsorption gewöhnlich in Form einer Reihe von gleichmäßig fortschreitenden Fronten oder Wellen statt. Diese Fronten bilden sich am Eintrittsende des Molekularsiebbetts und rücken mit verschiedenen konstanten Geschwindigkeiten durch das Bett vor. Die stärker festgehaltenen Stoffe konzentrieren sich am Eintrittsende des Betts. Im Fall der Reinigung des Wasserstoffs der Reformieranlage sind zwei hauptsächlich adsorbierbare Bestandteile vorhanden, nämlich H₂O und H₂S. Sie werden am Molekularsieb in dieser Reihenfolge bevorzugt adsorbiert, wobei das Wasser im wesentlichen den gesamten Schwefelwasserstoff aus einem Teil des Betts verdrängt, in dem er adsorbiert ist.

Wie bereits erwähnt, bringen kristalline zeolithische Molekularsiebe mit Porengrößen von weniger als etwa 4 Å im Vergleich zu Molekularsieben mit größeren Poren unerwartete Vorteile für das Gasreinigungsverfahren gemäß der Erfindung mit sich. Diese Tatsache wurde deutlich in einer Reihe von Versuchen veranschaulicht, in denen ein Rohr aus korrosionsbeständigem Stahl von 3,8 cm Durchmesser und 183 cm Länge als Adsorptionsturm verwendet wurde. Das zu reinigende wasserstoffreiche Gas aus der Reformieranlage enthielt 86 Molprozent Wasserstoff, Rest paraffinische C₁-C₅-Kohlenwasserstoffe. Vier Versuche wurden durchgeführt: zwei unter Verwendung von Natrium-Zeolith A (4 A) in Pellets von 1,6 mm und je ein Versuch unter Verwendung von Calcium-Zeolith (5 A) und Natrium-Zeolith X (13 X) in Pellets von 1,6 mm. In diesen Bezeichnungen der Zeolithe bedeutet die Zahl die ungefähre Porengröße und der Buchstabe den Typ des synthetischen kristallinen zeolithischen Molekularsiebes (Zeolith X ist Gegenstand von der deutschen Patentschrift 1 038 016).

Die Ergebnisse der vier Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Molekularsieb			
	5 A	13 X	4 A	4 A
	Versuch Nr.			
	1	2	3	4
Lineare Gasgeschwindigkeit, cm/Sek.	26	26	26	13
Druck des Systems, Atm	40	40	40	40
Gastemperatur, °C	31	31	31	31
H ₂ S-Konzentration des eintretenden Gases, mg/m ³ *)	20,6	20,6	14,9	19,1
Maximale H ₂ S-Konzentration im austretenden Gas, mg/m ³	0,46	0,46	0,46	0,46
Nutzkapazität für H ₂ S, Gewichtsprozent	0,15	0,21	1,3	1,4

*) Aus der Analyse ergab sich, daß die gesamten Schwefelverbindungen im eintretenden Gas zu etwa 30% aus Mercaptanen bestanden. Da jedoch bestimmte Mercaptane nicht bestimmt werden konnten, wurden in der Analyse alle Schwefelverbindungen als H₂S gerechnet.

In allen vorstehend genannten Versuchen betrug der Wassergehalt des eintretenden Gases 10 mg H₂O/m³. Es war jedoch nicht möglich, unter Anwendung der gravimetrischen Methode einen Gewichts-

anstieg am austretenden Gas bis zum H₂S-Durchbruchspunkt zu erhalten. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Nutzkapazität von Zeolith 4 A acht- bis zehnmal größer ist als die der Typen 5 A und 13 X.

Wie bereits erwähnt, ist dies darauf zurückzuführen, das Zeolith 4 A Stoffe ausschließt, deren Moleküle größer sind als etwa 4 Å. Beim Reinigungsverfahren gemäß der Erfindung muß der adsorbierte Schwefelwasserstoff während des Vorrückens der H₂S-Adsorptionszone durch das Bett alle Kohlenwasserstoffe verdrängen, die daran adsorbiert sind. Bei Verwendung von Zeolith 4 A werden nur Methan, Äthan und sehr wenig Propan adsorbiert. Wenn Zeolithe mit größeren Poren verwendet werden, z. B. Typ 5 A, werden Methan, Äthan, Propan, Butan, Pentan und höhere Paraffine adsorbiert. Dies wird durch Tabelle 2 veranschaulicht, in der die Gleichgewichtskapazitäten der Zeolithe 4 A und 5 A für einige paraffinische Kohlenwasserstoffe angegeben sind. Diese Kapazitäten gelten für 25°C und einen Partialdruck des Adsorbats von 500 mm Hg. Die Fähigkeit von Zeolith 4 A, bestimmte Stoffe von der Adsorption auszuschließen, ergibt sich deutlich aus der Tabelle.

Tabelle 2

Kohlenwasserstoff	Gleichgewichtskapazität in Gewichtsprozent bei 25°C und 500 mm Hg	
	Zeolith 5 A	Zeolith 4 A
Äthan	6,5	5,7
Propan	10,0	0,1
Pentan	12,0	0,0
Heptan	13,0	0,0

Als weitere Bestätigung dafür, daß die höheren Paraffinkohlenwasserstoffe von der Adsorption ausgeschlossen sind, wurden die in den Versuchen 1 und 3 (Tabelle 1) verwendeten Molekularsiebe desorbiert. Das Desorbat wurde für die chromatographische Analyse in einer Kältefalle aufgefangen. Die Ergebnisse der chromatographischen Analyse der Desorbate sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Komponente	Molprozent	
	Zeolith 5 A	Zeolith 4 A
Methan	13,14	30,1
Äthan	1,12	52,2
Propan	13,90	15,0
Butan	18,56	1,21
Pentan	48,00	0,26
2,2-Dimethylbutan	0,07	—
2-Methylpentan	0,16	0,20
n-Hexan	5,30	0,18

Es ist festzustellen, daß Methan und Äthan 82% des Desorbats von Zeolith 4 A und nur 13% des Desorbats von Zeolith 5 A ausmachen. Butan, Bentan und Hexan dagegen machen 72% des Desorbats von Zeolith 5 A und weniger als 2,0% des Desorbats von Zeolith 4 A aus. Dies ist natürlich darauf zurückzuführen, daß Butan, Pentan und Hexan durch Zeolith 4 A ausgeschlossen werden.

Die Werte in den vorstehenden Tabellen 1 bis 3 und in der folgenden Tabelle 4 wurden mit einem Korndurchmesser des Molekularsieves von 1,6 mm ermittelt. Die Korngröße übt keinen maßgebenden Einfluß auf den Prozeß aus. Mit gleichem Erfolg wurde

mit Korngrößen von 3,2 mm Durchmesser gearbeitet, und noch größere Korndurchmesser dürften ebenfalls geeignet sein.

Es wurde gefunden, daß die gemäß der Erfindung behandelten Gase einen Taupunkt von wenigstens -62°C aufweisen. Dieser Wert ist für die Rückführung des Wasserstoffs in eine katalytische Reformieranlage als äußerst zufriedenstellend anzusehen. In Tabelle 4 sind die mit Zeolith 4 A erhaltenen Durchbruchbeladungen und Taupunkte der behandelten Gase angegeben, wenn Gase mit niedriger und hoher relativer Feuchtigkeit bei 25 und 100°C behandelt werden. Der Zeolith wurde vor dem Gebrauch durch Erhitzen auf 440°C und Spülen mit trockener Luft aktiviert. Die Adsorption wird beim Durchbruch bzw. vor dem Durchbruch der Wasseradsorptionsfront beendet. Dieser Durchbruch findet nicht statt, solange der Taupunkt noch unter -62°C liegt.

Tabelle 4

Temperatur, °C	26	25	100
Relative Feuchtigkeit, %	80	7	2,3
Lineare Geschwindigkeit, cm/Sek.	20,4	58	19,8
Taupunkt des aus- tretenden Gases, °C	-71	-73	-71
Durchbruchbeladung, g H ₂ O/g Adsorbens	16,4	18,5	10,5

Ob der gewünschte niedrige Taupunkt des behandelten Gases während der Adsorption erreicht wird, hängt davon ab, ob die Desorption vollständig ist.

Die beschriebenen Bedingungen für die Adsorption und Desorption eignen sich in gleicher Weise sowohl zum Entschwefeln und Trocknen des wasserstoffreichen Reformergases als auch zum Trocknen dieses Gases. Der einzige Unterschied besteht darin, daß bei gewünschter H₂S-Entfernung die Adsorptionsstufe beim H₂S-Durchbruch, der bei einer H₂S-Menge von 0,46 mg/m³ angenommen werden kann, beendet wird. Der Grund hierfür liegt darin, das H₂S weniger stark als H₂O bei den in wasserstoffreichem Reformergas auftretenden Konzentrationen adsorbiert wird und als Folge die H₂S-Adsorptionszone der H₂O-Adsorptionszone vorausgeht.

Das Verfahren gemäß der Erfindung wird nachstehend an Hand der Zeichnungen beschrieben. Hierbei ist

Fig. 1 eine graphische Darstellung, die das Wasseraufnahmevermögen von Natrium-Zeolith A und üblicher Entwässerungsmittel bei erhöhten Adsorptionstemperaturen vergleicht;

Fig. 2 ist eine graphische Darstellung, die das Adsorptionsvermögen von Natrium-Zeolith A und üblicher Entwässerungsmittel für Wasser bei niedrigen Dampfdrücken vergleicht;

Fig. 3 ist ein Fließbild einer kontinuierlich arbeitenden Anlage zur Durchführung des Verfahrens.

In Fig. 3 ist ein bevorzugtes System zur kontinuierlichen Reinigung von Kreislaufwasserstoff von Reformieranlagen gemäß der Erfindung dargestellt. Das verunreinigte Gas wird durch Leitung 10 und Dreizeuge-Umschaltventil 11 eingeführt und strömt durch Leitung 12 in die erste Molekularschiebschicht 13, die beispielsweise auf Adsorption geschaltet ist. Die

Verunreinigungen werden aus dem Gas in der Schicht 13 abgelagert, und ein von Verunreinigungen befreites wasserstoffreiches Reformergas tritt durch Leitung 14 aus. Wenigstens ein Teil des gereinigten Gases wird dann durch das Dreiwegeventil 15 und die Entnahmeleitung 16 zum anschließenden gewünschten Gebrauch geleitet, beispielsweise als Kreislaufgas zur Reformieranlage oder für die Ammoniaksynthese.

Während der Zeit, in der die Molekularsiebschicht 13 auf Adsorption geschaltet ist, wird eine zweite Schicht 17 desorbiert, so daß ein ununterbrochener Strom von gereinigtem wasserstoffreichem Reformergas verfügbar ist. Während der ersten Phase der Desorption wird erhitztes, mit Verunreinigungen beladenes wasserstoffreiches Reformergas durch Leitung 18 und Dreiwege-Umschaltventil 19 eingeführt. Es wird von dort durch Leitung 20 zur zweiten Molekularsiebschicht 17 geleitet. Dieses heiße Gas erhitzt die zweite Schicht 17 und treibt gleichzeitig die während der vorherigen Adsorption darin abgelagerten Verunreinigungen aus. Wie bereits erwähnt, ist die Strömungsrichtung des Spül-gases vorzugsweise entgegengesetzt zur Richtung des eintretenden Gases während der Adsorption, so daß das Austrittsende der Schicht stärker erhitzt und vollständiger desorbiert wird, denn die wirksame Reinigung des Produktgases ist weitgehend abhängig vom Grad der Desorption dieses Endes der Schicht. Das Spülgas verläßt die zweite Schicht 17 durch Leitung 21, strömt durch das Dreiwege-Einlaßventil 22 zur Austrittsleitung 23 und wird der gewünschten Verwertung zugeführt. Beispielsweise kann es in das Brennstoffnetz der Anlage eingespeist werden, um seinen Heizwert auszunutzen.

Während der Aufheizphase der Desorptionsstufe strömt das heiße Gas vorzugsweise durch die mit Verunreinigungen beladene Adsorbenschicht mit ungefähr dem gleichen Druck, wie er während der Adsorption angewendet wurde. Während der Spülphase der Desorptionsstufe wird das Spülgas vorzugsweise durch das Ventil 24 auf einen wesentlich niedrigeren Druck gedrosselt. Dies hat die Entfernung einer verhältnismäßig größeren Desorbatmenge pro Volumeneinheit Spülgas zur Folge.

Nach den Heiz- und Spülphasen der Desorptionsstufe, die beispielsweise in vorbestimmten Zeitabständen erfolgen können, werden die Dreiwegeventile 19 und 22 ganz geschlossen. Hierdurch wird der Strom des erhitzten, mit Verunreinigungen beladenen wasserstoffreichen Reformergases unterbrochen. Gleichzeitig werden die Kanäle des Dreiwegeventils 15 wieder benutzt, und das Steuerventil 25 in Leitung 26 wird geöffnet, so daß das gereinigte wasserstoffreiche Reformergas von Austrittsleitung 14 durch Leitung 26 und Ventil 25 zum Eintrittsende der zweiten Adsorbenschicht 17 strömen kann. Dieses verhältnismäßig kühle Gas strömt durch Leitung 27 und durch die Schicht 17 vorzugsweise in der gleichen Richtung wie das zu reinigende Gas während der Adsorption. Hierdurch soll eine Verschiebung der Schicht, während sie wieder unter Druck gesetzt wird, vermieden bzw. möglichst gering gehalten werden. Das erwärmte, von Verunreinigungen freie wasserstoffreiche Reformergas verläßt die zweite Schicht 17 durch Leitung 28, nachdem diese Schicht wieder abgekühlt ist, und wird durch das Dreiwegeventil 15 zur Austrittsleitung 16 geführt.

Wenn die erste Adsorbenschicht 13 mit Verunreinigungen beladen und die regenerierte zweite Adsorbenschicht 17 vollständig abgekühlt ist, werden die Gas-

ströme so umgeschaltet, daß in der ersten Schicht 13 Desorption und in der zweiten Schicht 17 Adsorption stattfindet. Dies wird erreicht, indem die Durchgänge der Dreiwegeventile 11 und 15 so umgeschaltet werden, daß das zu reinigende Gas von Leitung 10 durch Leitung 27, durch die zweite Schicht 17 und als verunreinigungs-freies wasserstoffreiches Reformergas durch Austrittsleitung 28, Dreiwegeventil 15 und zur Entnahmeleitung 16 strömt. Gleichzeitig werden die Dreiwegeventile 19 und 22 so geschaltet, daß das heiße verunreinigte wasserstoffreiche Reformergas von Leitung 18 durch Dreiwegeventil 19 und Leitung 29 zur ersten Schicht 13 und von dort durch Leitung 30 zum Dreiwegeventil 22 strömt und durch Leitung 23 entnommen wird.

Während der Kühlphase der Desorptionsstufe wird von Verunreinigungen freies Gas, das aus der zweiten Molekularsiebschicht 17 austritt, aus Leitung 28 durch Leitung 31 und Steuerventil 32 zur Leitung 12 abgezweigt und strömt durch die erste Schicht 13, um sie zu kühlen und wieder unter Druck zu setzen. Nach der Kühlung kann die Schicht abgeschaltet werden, bis die Adsorption in der anderen Schicht beendet ist, so daß die Adsorption unter voller Ausnutzung des Adsorptionsvermögens des Molekularsiebes durchgeführt wird.

Es sind natürlich Änderungen der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens gemäß der Erfindung möglich. Anstatt beispielsweise die Molekularsiebschicht durch direktes Durchleiten von heißem Gas aufzuheizen, kann zu diesem Zweck ein heißes Medium durch Schlangen, die in den Adsorbenschichten angeordnet sind, geleitet werden. Diese Anordnung hätte den Vorteil, daß Verunreinigung des zum Aufwärmen verwendeter Gases vermieden würde, und den Nachteil erhöhter Anlagekosten auf Grund der Schlangen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Feuchtigkeit und Schwefelverbindungen aus in Reformieranlagen gebildeten Gasgemischen, die als Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen bestehen, dadurch gekennzeichnet, daß die Gase mit einem zeolithischen Molekularsieb in Berührung gebracht werden, dessen Porendurchmesser kleiner als 4 Å ist, und daß danach die vom Molekularsieb aufgenommenen Verunreinigungen desorbiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Porengröße des verwendeten Molekularsiebs zwischen 3,6 und 4,0 Å liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei Adsorptionsschichten aus kristallinem zeolithischem Molekularsieb verwendet werden, die abwechselnd zur Adsorption und Desorption dienen.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene zeolithische Molekularsieb zur Desorption auf 175 bis 315°C, vorzugsweise 232 bis 288°C, erwärmt und ein erhitztes Spülgas durch die Molekularsiebschicht geleitet wird, worauf die durchgespülte Molekularsiebschicht abgekühlt wird, insbesondere durch einen von Verunreinigungen befreiten Gasstrom aus der Reformieranlage.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zu desorbierenden

Zeolithschicht durch einen bei wenigstens 14,5 Atm hindurchgeleiteten feuchten Gasstrom aus der Reformieranlage aufgeheizt und der feuchte Gasstrom danach auf einen Druck von weniger als 5 Atm entspannt und durch die erhitzte Molekularsiebschicht als heißes Spülgas geleitet wird. 5

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 8 Mol des erhitzten feuchten Gasstromes aus der Reformieranlage pro 100 g zeolithisches Molekularsieb während der Spülphase durch die zu desorbierende Molekularsiebschicht geleitet wird. 10

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Desorption in einer Gasstromrichtung vorgenommen wird, die entgegengesetzt der Richtung des zu adsorbierenden Gasstromes verläuft.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Chemiker Zeitung, 79 (1955), S. 303;

Brennstoffchemie, 1954, S. 325 bis 334;

Petroleum Refiner, 36 (1957), Nr. 7, S. 137;

Transactions of the Faraday Soc., 1944, S. 195 bis 206.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

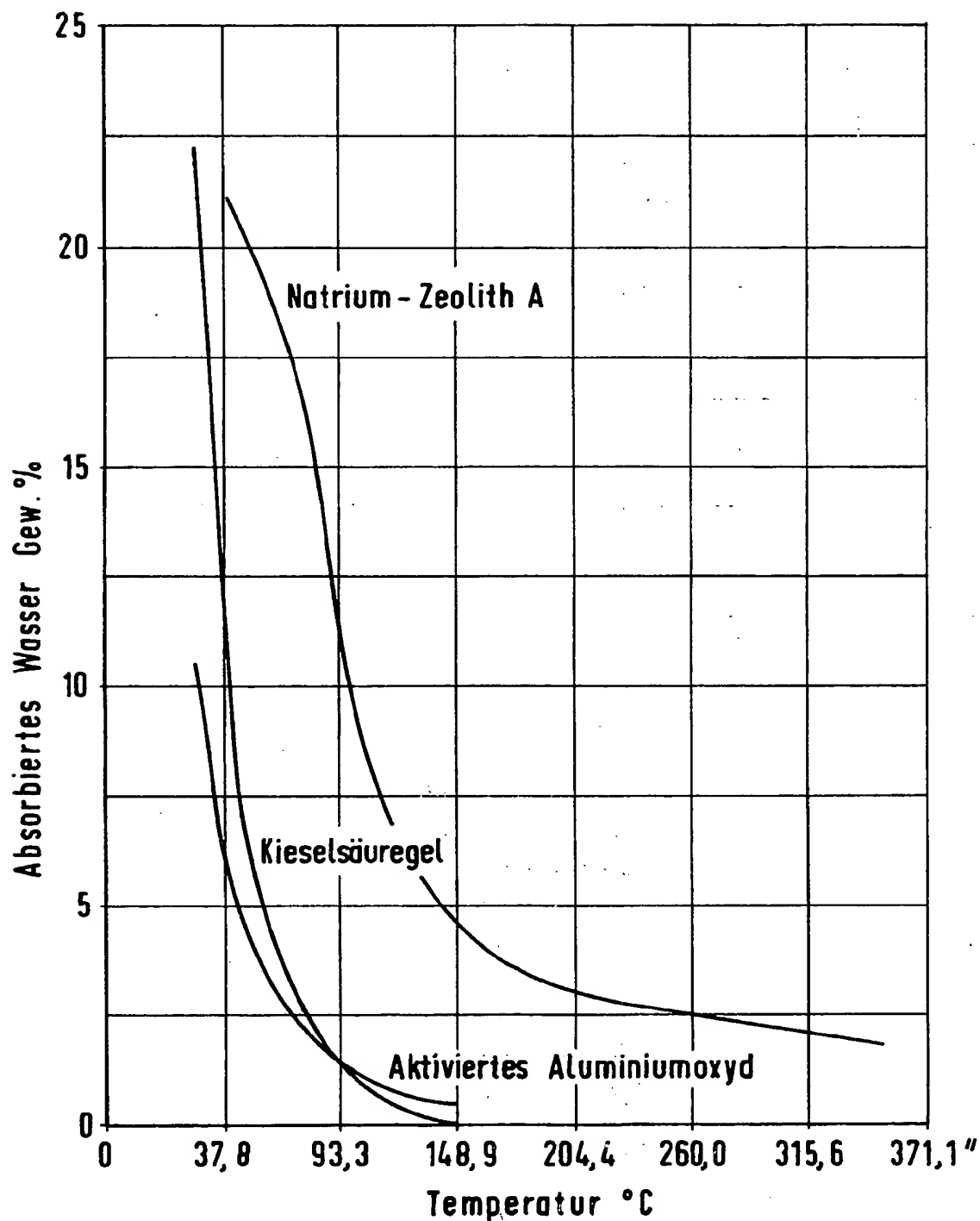


FIG. 1

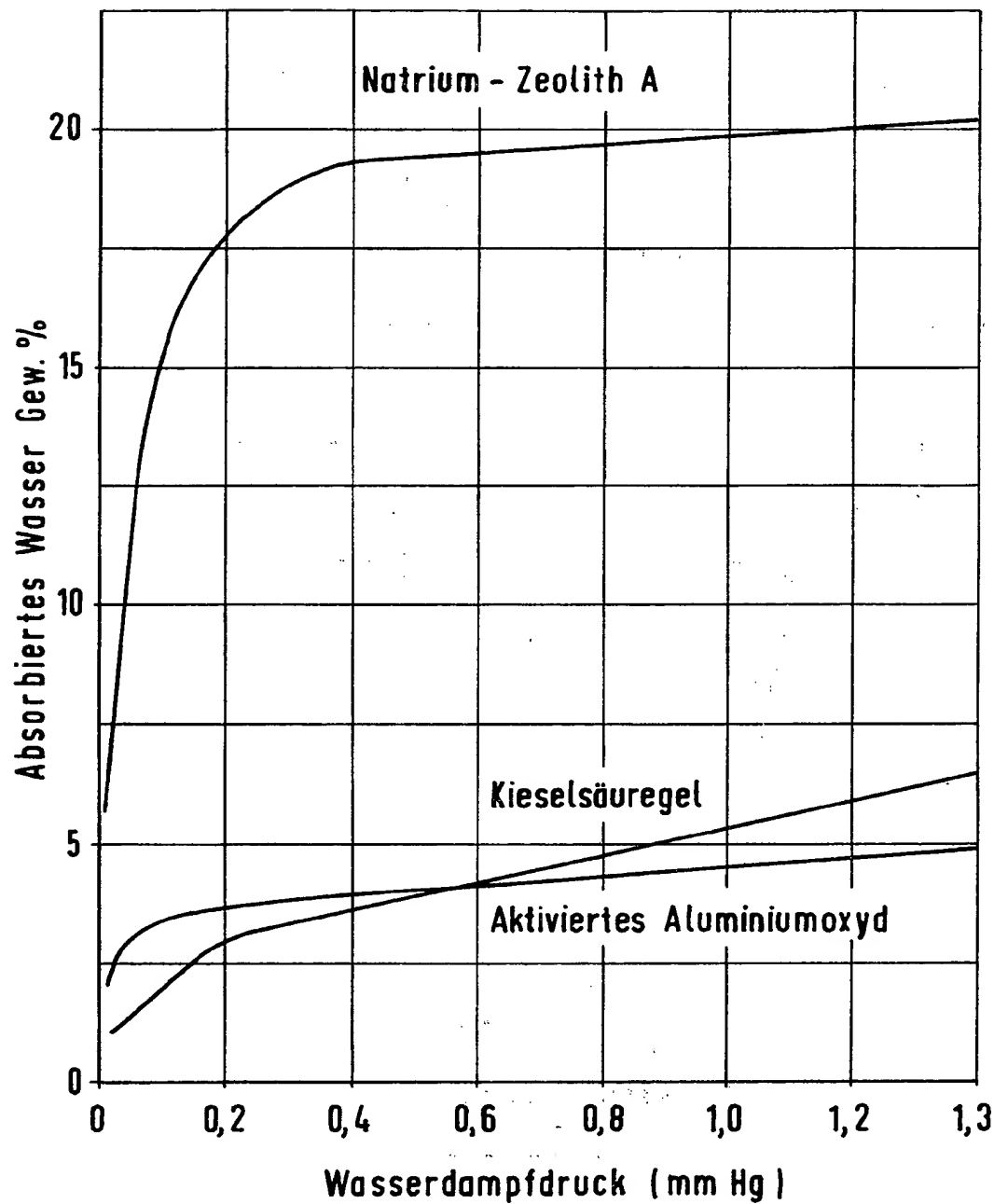


FIG. 2

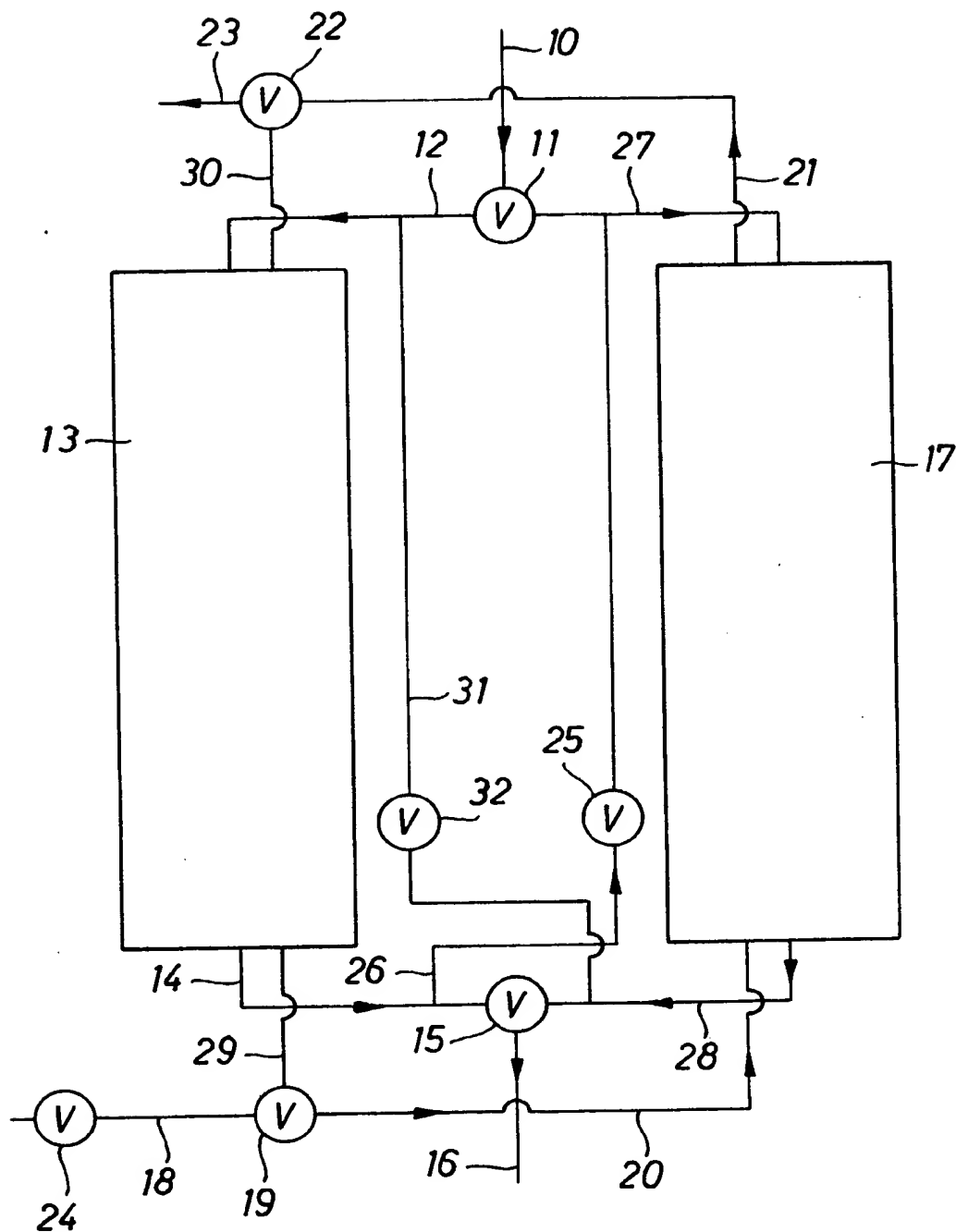


FIG. 3